

jp08041416/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 1996-041416 JAPIO
TITLE: FLUORORESIN COATING COMPOSITION
INVENTOR: MAEDA KAZUHIKO; HIRASHIMA YOSHI; TSUTSUMI KENTARO
PATENT ASSIGNEE(S): CENTRAL GLASS CO LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC

JP 08041416	A	19960213	Heisei	C09D127-12

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1994-180212 19940801
ORIGINAL: JP06180212 Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1994-180212 19940801
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 1996
INT. PATENT CLASSIF.:
MAIN: C09D127-12
SECONDARY: C09D129-10; C09D131-02
INDEX: C09D127-12, C09D183:12

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the composition as a film-forming component of coatings capable of providing coating film developing no deterioration/discoloration even under long-term outdoor exposure on buildings and outdoor structures and excellent in weathering resistance and contamination resistance with no rain traces developed.

CONSTITUTION: This coating composition is obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a fluorocopolymer 100-350mgKOH/g in hydroxyl value produced by copolymerization of a monomer mixture comprising 40-65mol% of chlorotrifluoroethylene, 14-50mol% of a copolymerizable vinyl compound, 16-28mol% of a hydroxyl-contg. polymerizable compound and 0.1-3mol% of a carboxyl-contg. polymerizable compound with (B) 0.05-15 pts.wt. of a water-soluble polyether-modified silicone oil having in the molecule at least dimethylsiloxane structural unit and ethylene oxide structural unit.
COPYRIGHT: (C)1996,JPO

31353 U.S. PTO
10/766940



11

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41416

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 127/12	P F J			
129/10	P F P			
131/02	P F R			
// (C 0 9 D 127/12				
183: 12)				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-180212	(71) 出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22) 出願日	平成6年(1994)8月1日	(72) 発明者	前田 一彦 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	平島 佳 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社東京研究所内
		(72) 発明者	堤 憲太郎 埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ ル硝子株式会社東京研究所内
		(74) 代理人	弁理士 坂本 栄一

(54) 【発明の名称】 フッ素樹脂塗料用組成物

(57) 【要約】

【目的】 建築物、屋外構造物などの受ける長期の屋外暴露においても塗膜の劣化・変色は起こらず、雨スジも付かない耐候性および耐汚染性に優れた塗膜を形成する塗料の造膜成分となるフッ素樹脂塗料用組成物を提供する。

【構成】 少なくともクロロトリフルオロエチレン40～65モル%、共重合可能なビニル系化合物14～50モル%、ヒドロキシ基含有の重合性化合物16～28モル%、カルボキシル基含有の重合性化合物0.1～3モル%を含んでなる単量体混合物を共重合させて得られた樹脂OH価が100～350mg KOH/gであるフッ素系共重合体(A)100重量部と分子中に少なくともジメチルシロキサン構造単位とエチレンオキシド構造単位を有し、かつ水溶性であるポリエーテル変性シリコンオイル(B)0.05～15重量部を配合してなるフッ素樹脂塗料用組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくともクロロトリフルオロエチレン40～65モル%、共重合可能なビニル系化合物14～50モル%、ヒドロキシ基含有の重合性化合物16～30モル%、カルボキシル基含有の重合性化合物0.1～3モル%を含んでなる単量体混合物を共重合させて得られた樹脂OH価が100～350mg KOH/gであるフッ素系共重合体(A)100重量部と分子中に少なくともジメチルシロキサン構造単位とエチレンオキシド構造単位を有し、かつ水溶性であるポリエーテル変性シリコーンオイル(B)0.05～15重量部を配合してなるフッ素樹脂塗料用組成物。

【請求項2】共重合可能なビニル系化合物がビニルエステル類、ビニルエーテル類およびアリルエーテル類から選ばれた1種以上の単量体である請求項1記載のフッ素樹脂塗料用組成物。

【請求項3】ヒドロキシ基含有の重合性化合物が少なくとも単量体混合物の0.1～30モル%のグリセリンモノアリルエーテルを含む請求項1記載のフッ素樹脂塗料用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐汚染性を付与したフッ素樹脂塗料用組成物に関する。

【0002】

【従来技術】従来からフッ素系共重合体の優れた耐候性を利用したフッ素樹脂塗料が工業化されている。特に最近になって硬化部位を持った溶剤可溶型のフッ素系共重合体が合成され(たとえば特開昭57-34107号公報、特開昭61-57609号公報など)、建築、自動車、化学工業などの分野における耐候性塗料として数多く応用されている。また、環境面を重視し有機溶媒の排出量を抑えた水系や粉体型塗料も実用化されている。これらの塗料用樹脂は主成分がクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンあるいはフッ化ビニリデンなどのフッ素系原料であり、共重合成分としてビニルエステルやビニルエーテルなどの炭化水素系モノマーを使用することによって樹脂の溶解性を増大させたものである。

【0003】しかしながら、これらの溶剤可溶型フッ素樹脂塗料は、耐候性には優れているものの汚れ易いといった欠点があげられる。その解決手段として、樹脂のガラス転移点を高くすることで表面硬度を高めようとする試みや親水性・水中撥油性表面を作ることによってソイルリリース性を高めようとする試み(月刊建築仕上げ技術、VOL19, No219, 74(1993))などが行われている。表面硬度を高めたフッ素樹脂塗料は、カーボンブラックの付着テストやマジックインキによる汚れテストでは耐汚染性の効果が見られるものの、実際の暴露試験ではやはり汚れ易く、明確な耐汚染性の改善には至っていない。

【0004】

【発明の解決しようとする課題】本発明は建築物、屋外構造物などの受ける長期の屋外暴露においても塗膜の劣化・変色は起こらず、雨スジも付かない耐候性および耐汚染性に優れた塗膜を形成しうる塗料の造膜成分となるフッ素樹脂塗料用組成物を提供する。

【0005】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは、塗装された種々のフッ素樹脂塗膜の汚れ試験を詳細に行った結果、少なくともクロロトリフルオロエチレン、ビニルエステルやビニルエーテルなどの炭化水素系化合物、ヒドロキシ基含有の重合性化合物、カルボキシル基含有の重合性化合物を必須単量体として共重合されて得られる特定のOH価を有するフッ素系共重合体(A)に対して、分子中に少なくともジメチルシロキサン構造単位とエチレンオキシド構造単位を有するポリエーテル変性シリコーンオイル(B)を配合してなる塗料用組成物が優れた耐汚染性と耐候性を発現することを見だし本発明に至った。

20 【0006】すなわち、本発明は、少なくともクロロトリフルオロエチレン40～65モル%、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、アリルエーテル類から選ばれた1種以上の共重合可能なビニル系化合物14～50モル%、ヒドロキシ基含有の重合性化合物16～30モル%、カルボキシル基含有の重合性化合物0.1～3モル%を含んでなる単量体混合物を共重合させて得られた樹脂OH価が100～350mg KOH/gであるフッ素系共重合体(A)100重量部と分子中に少なくともジメチルシロキサン構造単位とエチレンオキシド構造単位を有し、かつ水溶性であるポリエーテル変性シリコーンオイル(B)0.05～15重量部を配合してなるフッ素樹脂塗料用組成物である。

30 【0007】以下本発明を詳細に説明する。本発明に係るフッ素系共重合体(A)においては、クロロトリフルオロエチレンは全単量体の40～65モル%の範囲をとる。40モル%以下の場合は耐候性に劣り、65モル%以上では溶剤への溶解性が低下して好ましくない。

【0008】また、本発明に係るフッ素系共重合体(A)に使用される共重合可能なビニル系化合物としては特に限定されないが、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、アリルエーテル類などが望ましく使用できる。ビニルエステル類としては、重合性があり分子中にカルボニル基を有するエステル系化合物、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、カブリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ミリスチン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、パーサチック9酸ビニル、パーサチック10酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられる。また、ビニルエーテル類としては、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテ

ル、シクロヘキシルビニルエーテルなどが挙げられる。また、アリルエーテル類としては、例えばエチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ベンジルアリルエーテル、アリルグリシジルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテルなどが使用される。さらに、(メタ)アクリル酸エステル系化合物、ビニルシラン系化合物なども使用可能である。これらの単量体の組成比は全単量体の14~50モル%である。他の共重成分との関係もあるが、14モル%未満ではフッ素系共重合体(A)の溶剤への溶解性の劣ることがあり、また、50モル%を超え

【0009】本発明に係るフッ素系共重合体(A)に使用されるヒドロキシ基含有の重合性化合物は、分子中にヒドロキシ基を有するアリルエーテル類、ビニルエーテル類またはクロトン酸変性化合物などが使用できる。例えばエチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテルなどのアルキレングリコールモノアリルエーテル類、ヒドロキシメチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシペンチルビニルエーテル、ヒドロキシヘキシルビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル類、ジエチレングリコールモノビニルエーテルなどのポリエチレングリコールモノビニルエーテル類、クロトン酸ヒドロキシエチルなどのクロトン酸変性化合物などが好ましく採用される。さらに、分子中にOH基を2つ有するグリセリンモノアリルエーテルも使用モル数が少なくして高いOH価を得ることができる成分として好適に採用される。このグリセリンモノアリルエーテルの使用量としては全単量体の0.1~30モル%が望ましい。

【0010】これらのヒドロキシ基含有の重合性化合物の組成比としては全単量体の16~30モル%であり、その時得られるフッ素系共重合体(A)のOH価としては100~350mg KOH/gと比較的高い値をとるのが好ましい。OH価が100未満の場合、ポリエーテル変性シリコンオイル(B)との相溶性が低下し塗装表面が平滑にならず、また350を超えると、溶剤への*

*溶解性低下や硬化剤との相溶性低下などの欠点が発現するので好ましくない。

【0011】また、本発明に係るフッ素系共重合体(A)に使用されるカルボキシル基含有の重合性化合物としては、特に限定されないがビニル酢酸、デセン酸、ウンデシレン酸、クロトン酸などを挙げることができる。このカルボキシル基含有の重合性化合物は、例えば顔料分散性やポットライフを改良するために有用であるが、0.1モル%以下では効果がなく、3モル%以上ではポットライフが短くなってしまい好ましくない。

【0012】本発明に使用するポリエーテル変性シリコンオイル(B)は、分子中に少なくともジメチルシロキサン構造単位とエチレンオキシド構造単位を有し、かつ水溶性であるものである。これらの重合度は水溶性であれが特に限定することはないが、25℃での粘度が20~10000cps程度のものであり、50~3000cps程度のものが好ましい。

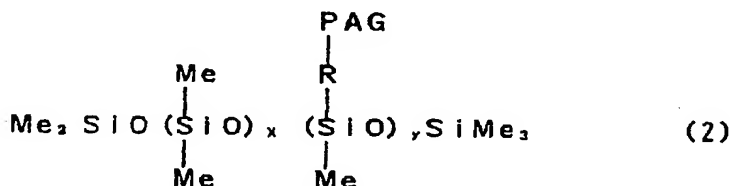
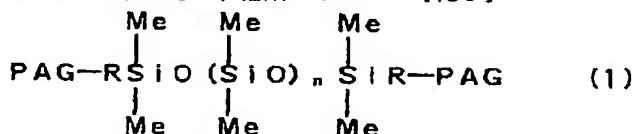
【0013】本発明に係るポリエーテル変性シリコンオイル(B)は、ポリアルキレンオキシド構造をポリジメチルシロキサンの片末端、両末端または側鎖に導入したものである。ポリアルキレンオキシド構造としてはエチレンオキシド構造単位を必須とし、他に任意に炭素数3~8のオキシアルキレン構造単位を1種または2種以上を併せ有することができる。アルキレンオキシド構造単位を2種以上併有する場合には各構造単位はランダム重合していてもよいし、ブロック重合していてもよい。

【0014】また、本発明に係るポリエーテル変性シリコンオイル(B)は、ポリジメチルシロキサンの末端あるいは側鎖に導入されたポリアルキレンオキシドの末端基は特に限定されないが、-OH基のように硬化に關与する官能基の場合もあり、これらも好適に使用できる。

【0015】本発明に使用するポリエーテル変性シリコンオイル(B)は上に述べた条件に適合するものであれば特に限定されないが、具体的には下記一般式(1)または(2)で表されるものが好適な例として挙げられる。

【0016】

【化1】



【0017】(PACはエチレンオキシド構造単位を含むポリアルキレンオキシド鎖であり、Meはメチル基、Rはアルキレン基を表す。また、n、XおよびYは整数を表す。)

本発明に係るポリエーテル変性シリコンオイルを市販品について非制限的に列举すると、一般式(1)で表されるものとして、SF8427、BY16-005、BY16-006、BY6-007、BY16-008、一般式(2)で表されるものとして、SH3746、SF8428、SH3771、BY16-036、BY16-027、BY16-038、SH8400、SH3749、SH3748、SF8410(以上、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製品。)を挙げることができる。また、当然これらに相当する他社製品であっても同様の効果があるのはいうまでもない。

【0018】本発明のフッ素樹脂塗料用組成物においては、フッ素共重合体(A)100重量部に対してポリエーテル変性シリコンオイル(B)0.05~15重量部を配合するのが好ましい。0.05重量部未満では充分な耐汚染性が発現せず、15重量部を超えると耐候性に劣るものとなるので好ましくない。

【0019】本発明の主成分であるフッ素系共重合体(A)の重合方法は、その製造においては通常のラジカル重合法が採用でき、その重合形態としては溶液重合、懸濁重合、乳化重合が可能である。かかる重合工程の温度は、用いるラジカル重合開始剤によるが、通常0~130℃である。溶媒としては、例えば水、t-ブタノール、エチルアルコールなどのアルコール系、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの飽和炭化水素系、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロテトラフルオロエタンなどのフッ素系、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系などが単独であるいは混合系で使用できる。前記ラジカル開始剤としては、例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートなどのジカーボネート類、またはn-ヘプタフルオロブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシビバレート、t-ブチルオキシネオデカノエートなどのジアシルパーオキシド類、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシドなどのアルキルパーオキシド類、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエートなどのパーオキシエステル類などの通常のラジカル開始剤が使用できる。

【0020】このようにして重合されたフッ素系共重合体(A)の分子量は特に制限されないが、要求される塗膜の強度や柔軟性によって1000~30000(数平

均分子量;ポリスチレン換算)の範囲で使用することが望ましく、さらに好ましくは3000~18000程度である。1000以下の場合塗膜の耐候性や柔軟性が低下し、また30000以上の場合塗料化において高粘度となり取扱いにくい欠点が生じる。

【0021】これらの含フッ素共重合体組成物の溶剤は、芳香族系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系など、塗料の分野で一般的に使用される溶剤の単独もしくは混合溶剤である。いずれの場合も通常の塗料と同様に塗料化が可能であり、顔料や染料を適宜添加することができる。

【0022】また、用途によって、他の添加剤、たとえば紫外線吸収剤、光安定剤、防錆剤、分散剤などを添加することができる。以上のようにして製造されたフッ素樹脂塗料用組成物は、硬化剤として、通常のウレタン系すなわち多価イソシアネート系硬化剤をはじめとして、メラミン系硬化剤、ブロックイソシアネート系硬化剤などを特に制限せず使用可能であるが、例えばイソシアネート系硬化剤を使用する場合はNCO/OH=0.3~1.0の範囲が好ましい。また、特に樹脂OH価が100~350mg KOH/gの場合NCO/OH=0.4~0.7の範囲にあることが好ましい。この理由は、NCOが不足して一部のヒドロキシ基が硬化反応に関与せずに塗膜表面に残存することで親水性表面ができ、その結果、降雨が雨スジ状になりにくくなるためと考えられる。

【0023】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

【0024】

【実施例】

合成例1~6

電磁攪拌機付きの内容量2リットルのSUS性オートクレープに酢酸ビニル145g(26モル%)、エチレングリコールモノアリルエーテル152g(23モル%)、ウンデシレン酸12g(1モル%)、キシレン240g、t-ブチルパーオキシビバレート(日本油脂製)13gを仕込み、窒素ガスで脱気置換を3回繰り返して脱気した後、クロロトリフルオロエチレン377g(50モル%)を仕込み、炭酸ナトリウム1.4gの存在下、55℃で20時間重合を行った(合成例1)。

【0025】また同様に表1に示した組成で重合を行った(合成例2~6)。どの場合も重合終了後、内容物を取り出し、ろ過してフッ素系共重合体(A)のワニスとした。これらの樹脂中のOH価、酸価、分子量(スチレン換算、数平均)を表1に示す。

【0026】

【表1】

		合成例					
		1	2	3	4	5	6
組成比	CTFE	50.0	40.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	VAc	26.0	10.0	20.0	34.0		20.0
	EVE		23.0			21.0	
	V-9			7.0			
	EGMAE	23.0	20.0	11.0	22.0	15.0	2.0
	GMAE		5.0	11.0		14.0	28.0
モル%	UA	1.0	2.0	1.0	0.3		
OH価, mgKOH/g		125	182	224	90	271	350
酸価, mgKOH/g		7.1	12.0	7.4	7.7	—	—
分子量 ($\times 10^4$)		0.8	0.9	0.6	1.0	1.2	0.8

空白欄は0を示す。

【0027】

CTFE : クロロトリフルオロエチレン
 VAc : 酢酸ビニル
 EVE : エチルビニルエーテル
 V-9 : パーサチック9酸ビニル
 EGMAE : エチレングリコールモノアリルエーテル
 GMAE : グリセリンモノアリルエーテル
 UA : ウンデシレン酸

実施例1～7

合成例1～3で作製したフッ素系共重合体(A)のワニスの固形分100部に対して、それぞれ表2に示す割合で化合物(B)を添加し、フッ素系塗料の主剤ワニスとした。用いた化合物(B)は、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製のポリエーテル変性シリコンSF8427、SH3746、ビッグケミー(株)製のポリエーテル変性シリコンBYK333である。これらは分子中に少なくともジメチルシロキサン構造単位とエチレンオキシド構造単位を有し、かつ水溶性であるシリコンである。

【0028】次に、この(A)と(B)の混合物からなる主剤ワニスの樹脂100部に対して、100部の酸化チタンを分散ミルで均一混合し、白色塗料の主剤を作製した。この白色塗料の主剤に対してあらかじめ1:1に混合したコロネートHX(日本ポリウレタン工業(株)製)/キシレン混合液をNCO/OHが表2に示す割合になる様に添加し、均一混合した後アルミニウム板に約

40ミクロンの厚みにスプレー塗装し、常温で2日間乾燥硬化させた。

20 【0029】以上によって作製された塗装板を用いて、水の静的接触角、屋外暴露6カ月間による汚れ試験および耐候性試験を行った。汚れの判定は雨スジのついていない部分の色差および雨スジの生成具合によって行った。その結果を表2に示す。ここでは、(A)と(B)を混合後、顔料を加え塗料化しているが、(A)を単独で顔料を加えて塗料化した後に硬化剤を加えた場合も、結果は表2における手順の異なる場合の結果と変わらなかった。

【0030】比較例1～3

30 合成例4、5で作製したフッ素系共重合体(A)のワニスの固形分100部に対して、それぞれ表2に示す割合で化合物(B)を添加し、乾燥硬化させた。フッ素系塗料の主剤ワニスとした。用いた化合物(B)は実施例と同様である。

【0031】続いて、実施例と同様の手順で白色塗料とし、硬化剤として実施例1と同一のコロネートHX/キシレン混合液を添加し、実施例1と同様にアルミニウム板に塗装し、塗装後乾燥させた。

40 【0032】以上によって作製された塗装板を用いて、水の静的接触角、屋外暴露6カ月間による汚れ試験および耐候性試験を行った。その結果を表2に示す。

【0033】

【表2】

		実施例							比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
フッ素系共重合体 A	合成例 1	100			100						
	合成例 2		100			100					
	合成例 3			100			100				
	合成例 4								100		
	合成例 5									100	100
	合成例 6							100			
カッパ B	SF8427	10					15		15		
	SH3746		0.05			10				10	
	BYK333			8	3			0.5			3
硬化剤	NCO/DI比	1.0	0.7	0.5	0.9	0.6	0.7	0.4	1.0	0.5	0.5
物性	水接触角	48	61	64	65	52	29	54	82	53	42
	色差△E	3.9	4.4	3.9	4.2	4.6	3.9	3.8	8.9	9.8	8.7
	雨スジ	◎	○	○	○	◎	◎	◎	×	○	○
	耐候性	90	93	93	94	91	91	90	94	72	77

フッ素系共重合体 A および カッパ B の数値は重量部を表す。
空白欄は 0 を示す。

【0034】＜評価方法＞

・耐汚染性

△E : 屋外曝露6カ月間を行い、曝露前後の色差 (JIS-Z8730) を雨スジのない部分で測定 (曝露場所、埼玉県川越市) した。

【0035】雨スジ: 付かないを◎、付いているが目立たないを○、付いているが比較的薄いを△、濃いスジで目立つを×とした。

・耐候性 : サンシャインウエザオメータ4000時間による促進試験 (試験前後の60度光沢保持率)。

【0036】

【発明の効果】本発明のフッ素樹脂塗料用組成物からなる塗料は、実施例に示された通り長期の屋外暴露に相当する耐候性試験において塗膜の劣化は起こらず、また、実際の長期屋外暴露試験においても塗膜の変色はなく雨スジも付かないという優れた耐候性および耐汚染性を示すことは明らかであるので、このフッ素樹脂塗料用組成物は建築物、屋外構造物などに使用する塗料の造膜成分として極めて有用である。